Geschlossen am 28. September 1916.

UNIV. OF MICH.

1916. No. 14.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 94.

ZWEITES HEFT.

LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Z XIX

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

W. Dilthey und E. Last: Über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren 49

Walther Dilthey: Über Pyryliumverbindungen 53

A. V. Blom: Zur Kenntnis der Hydrasone des Biphenylenhydrasins. (Vorläufige Mitteilung) 77

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
durch Johann Ambrosius Barth in Leipzig, Dörrienstraße 16.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Uber die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren;

von

W. Dilthey und **E. Last.**

Unter dieser Überschrift haben wir[1]) vor 12 Jahren gezeigt, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Malonester nicht das theoretische Endprodukt der Phenylierung, nämlich ein Diol entsteht, wie es normalerweise beim Oxalester und Bernsteinsäureester der Fall ist, sondern daß die Reaktion in einem Vorstadium anhält und ein Ketonalkohol

$$C_6H_5COCH_2C(C_6H_5)_2$$
$$\quad\quad\quad

konnte weder ein Acetylderivat, noch ein Oxim oder Phenylhydrazon erhalten werden. Bei diesen Versuchen resultierten vielmehr entweder die Derivate der Ketone Benzophenon und Acetophenon, oder die des wasserärmeren Körpers, welcher ein Phenylchalkon ist.

Phenyl-7-chalkon, $(C_6H_5)_2C{=}CH.COC_6H_5$.

Das oben genannte Carbinol wird in wenig schwach erwärmtem Eisessig gelöst und hierauf 2—3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich die erst farblose Lösung gelbrot färbt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisieren prächtige, prismatische Tafeln aus vom Schmp. 89° (korr.). Fraktioniertes Fällen mit heißem Wasser führt rascher zum Ziel und zu langen, dicken, hellgelben Nadeln.

Unlöslich in Wasser, sonst in allen Solventien ziemlich leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure rotgelb, mit Wasser entfärbt. Erleidet beim Schmelzen keine Veränderung, entfärbt Permanganat momentan, nimmt aber kein Brom auf. Chlor hingegen wird addiert; das Phenylchalkon erinnert daher an Tetraphenyläthan, welches bekanntlich kein Brom, wohl aber Chlor aufnimmt. Es resultiert aber augenscheinlich nicht das zu erwartende Dichlorid

$$(C_6H_5)_2C(Cl)—CH(Cl).CO—C_6H_5,$$

sondern ein Produkt, welches vermutlich durch Addition dieses Chlorids an noch unverändertes Chalkon entsteht.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Phenylchalkons nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung ergab folgendes Resultat:

Substanz	Benzol	Depression	Mol.-Gewicht gefunden
0,1394 g	23,1682 g	0,105°	288,2
0,1145 g	21,1775 g	0,095°	284,6
Berechnet			284

Der Körper ist also monomolekular.

I. 0,1164 g gaben 0,3792 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
II. 0,1091 g gaben 0,3542 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O$:	Gefunden: I.	II.
C	88,8	88,85	88,54 %
H	5,67	5,69	5,73 „ .

Die Verbindung ist demnach anscheinend identisch mit der etwa gleichzeitig aber auf anderem Wege von E. P. Kohler und Ruth M. Johnstin[1]) erhaltenen Substanz, obwohl diese Forscher den Schmelzpunkt 92° angeben.

Das Oxim,

$$(C_6H_5)_2C{=}CHC(=NOH){-}C_6H_5,$$

wird erhalten durch Kochen in Alkohol mit $1^1/_2$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Aus Alkohol prächtige, zentimeterlange durchsichtige, farblose Nadeln, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Schmelzlinie 141° bis 147°, was auf isomere Formen hinweist.

I. 0,10485 g gaben 0,3229 g CO_2 und 0,0533 g H_2O.
II. 0,1001 g gaben 0,3098 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.
III. 0,1249 g gaben 5,4 ccm N bei 21° und 750 mm.
IV. 0,1303 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}ON$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	84,2	84,0	8,44	—	— %
H	5,7	5,65	5,9	—	— „
N	4,7	—	—	4,95	4,9 „ .

Das Phenylhydrazon,

$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}C(=N{-}NHC_6H_5){-}C_6H_5,$$

scheidet sich bei der Darstellung in alkoholischer Lösung als gelbes, krystallinisches Pulver aus, man muß aber länger kochen als bei der Darstellung des Oxims. Ausbeute 95 %. Aus Ligroin schöne, prismatische Tafeln. Schmp. 225°—226° (korr.).

I. 0,1078 g gaben 0,3432 g CO_2 und 0,0599 g H_2O.
II. 0,1116 g gaben 0,3543 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
III. 0,1365 g gaben 9,4 ccm N bei 17° und 730 mm.
IV. 0,1143 g gaben 7,6 ccm N bei 21° und 745 mm.

[1]) Am. Chem. Journ. 33, 35—45 (1905).

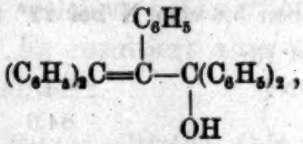
	Berechnet für $C_{27}H_{22}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	86,6	86,8	86,6	—	— %
H	5,9	6,2	6,1	—	— „
N	7,5	—	—	7,7	7,6 „ .

Das Semicarbazon wurde ganz auf gleiche Weise dargestellt und aus Alkohol in diamantglänzenden, ungemein leichten Schüppchen erhalten, die bei 176° (korr.) schmelzen.

I. 0,1041 g gaben 0,2973 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
II. 0,1054 g gaben 0,3010 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.
III. 0,1299 g gaben 14,2 ccm N bei 23° und 751 mm.
IV. 0,1305 g gaben 14,2 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}ON_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	77,4	77,9	77,9	—	— %
H	5,6	6,1	5,98	—	— „
N	12,3	—	—	12,45	12,5 „ .

Wir haben noch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylmalonsäureester studiert und sind dabei nicht zu dem erwarteten Ketocarbinol, sondern zu einem Carbinol wahrscheinlich folgender Zusammensetzung gekommen:



welches aus Methylalkohol in gelblichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 153° (korr.) erhalten wurde. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bordeauxrot.

0,1142 g gaben 0,3794 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.

Berechnet für $C_{33}H_{26}O$:		Gefunden:
C	90,4	90,6 %
H	5,9	5,8 „ .

Hier hat also vermutlich die Wasserabspaltung bereits in der Lösung stattgefunden, worauf weitere Phenylierung eintrat.

Dies gab Veranlassung, auch das oben beschriebene Phenylchalkon der weiteren Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auszusetzen. In der Tat beobachtete man Reaktion, jedoch konnte das Produkt noch nicht analysiert werden.

Über Pyryliumverbindungen;

von

Walther Dilthey.[1])

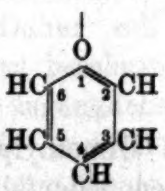
Anläßlich von Kondensationsversuchen, welche eine bequemere Darstellung des von mir und Last[2]) beschriebenen Diphenylphenacylcarbinols ermöglichen sollten, wurde die Beobachtung gemacht, daß die wäßrigen Auszüge salzartige Verbindungen enthielten, welche mit konzentrierter Salzsäure als gefärbte Salze fällbar waren und somit, da in ihnen kein Stickstoff zugegen war, lebhaft an Benzopyryliumsalze erinnerten, wie sie in zahlreichen Individuen von Decker und v. Fellenberg, Bülow, Perkin und anderen Forschern erhalten worden sind.

Die nähere Untersuchung ergab jedoch, daß Salze des Pyryliumringes selbst vorliegen, welche für die Charakteristik dieser Verbindungsklassen von besonderer Wichtigkeit sind.

Nomenklatur.

Was die Benennung der Salze betrifft, so folge ich der Bezeichnung von Decker und v. Fellenberg[3]) als Pyryliumverbindungen. Man kann dann die Salze abkürzend als Pyrylsalze bezeichnen.

Die Nummernbezeichnung des Ringsystems ist die folgende:



[1]) Vorliegende Arbeit wurde ermöglicht durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. Fischer. Ihm sowohl wie seinem Assistenten Herrn Dr. E. Diepolder sage ich herzlichen Dank. D.

[2]) Ber. 37, 2639 (1904). Vgl. auch die voranstehende Mitteilung.

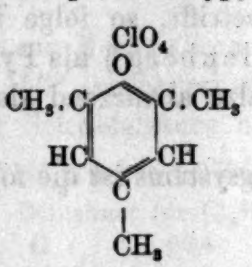
[3]) Ann. Chem. 356, 281 (1907); 364, 37 (1908).

Decker und v. Fellenberg[1]) haben für die dem Chinolin isologen Oxoniumverbindungen den Ausdruck „Phenopyrylium" vorgeschlagen, da dieser jedoch mit dem „Phenylpyrylium" zu leicht verwechselt wird, bezeichne ich jene in dieser Abhandlung mit „Benzopyrylium". Bei Naphto- bzw. α- oder β-Naphtylpyrylsalzen wird nicht so leicht Verwechslung eintreten, da man hier stets die griechischen Buchstaben voransetzt.

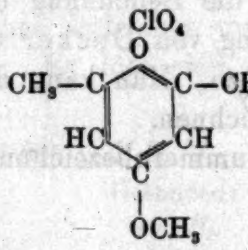
Die zugehörigen Carbinole nenne ich nach dem Vorschlag von Bülow[2]) Pyranole. Das Hydroxyl nehme ich jedoch in Stellung 2 an.

Aliphatische Pyryliumverbindungen.

Die Natur des durch aliphatische Radikale subsstituierten Pyryliumringes ist bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, unter denen die von A. v. Baeyer[3]) in erster Linie zu nennen sind. Durch diese Untersuchungen ist die basische Natur des Pyryliumringes überzeugend dargetan, alle Salze des Komplexes sind jedoch farblos oder so geartet, daß man sie nicht als Derivate einer gefärbten Base betrachten kann. Speziell genau untersucht hat v. Baeyer das aus Dimethylpyron mit Grignardschem Reagens erhaltene Trimethyl-2,4,6-pyrylperchlorat (I), welches ebenso wie das Dimethyl-2,6-p-methoxypyrylperchlorat (II) gänzlich farblos ist.



I



II

Die aus reduziertem Dimethylpyron erhaltenen violetten und blauen Salze kommen jedenfalls nicht als einfache Di-

---

[1]) A. a. O.

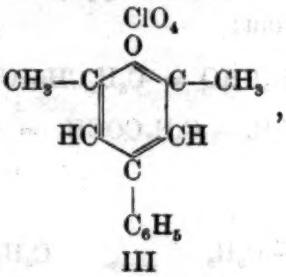
[2]) Bülow u. Wagner, Ber. 34, 1189 (1901).

[3]) A. v. Baeyer, Ber. 43, 2337 (1910).

[4]) A. v. Baeyer u. Piccard, Ann. Chem. 384, 208 (1911); 407, 332 (1915).

methylpyrylsalze in Betracht, da sie ein höheres Molekulargewicht besitzen.[1])

Überleitend zu den neu zu beschreibenden Salzen scheint jedoch das in Parastellung zum Sauerstoff eine Phenylgruppe enthaltende Dimethyl-2,6-phenyl-4-pyrylperchlorat (III) zu sein,



III

denn es ist schwefelgelb gefärbt, liefert ein Pikrat und scheint überhaupt beständiger zu sein, so daß vielleicht ein gefärbtes Chlorid zugrunde liegt.

Darstellung der Pyryliumverbindungen.

Während v. Baeyer zu Derivaten des Pyryliumringes, ausgehend vom Dimethylpyron[2]), gelangt, habe ich, wie man sehen wird, eine Methode angewandt, die bei Gegenwart von Ammoniak zu Pyridinderivaten führen würde. Es erscheint mir daher wahrscheinlich, daß bei denjenigen Synthesen, welche zu Pyridinderivaten leiten, die Pyryliumringbildung zunächst erfolgt, und erst in zweiter Linie unter dem Einfluß des Ammoniaks der Pyridinring sich bildet. Man wird solche Pyryliumverbindungen, besonders wenn sie durch aliphatische Radikale substituiert sind, nur schwierig fassen können, der Pyryliumring wird jedoch durch Einführung aromatischer Radikale beständiger. Daher soll sich die weitere Untersuchung auf Arylpyrylsalze beschränken.

Das am leichtesten zugängliche Salz entsteht durch Zusammengeben von 2 Mol. Acetophenon, 1 Mol. Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Eisenchlorid als sehr beständiges Eisenchloriddoppelsalz, dessen Bildungsweise, da es ebenfalls aus 1 Mol. Benzalacetophenon und 1 Mol. Aceto-

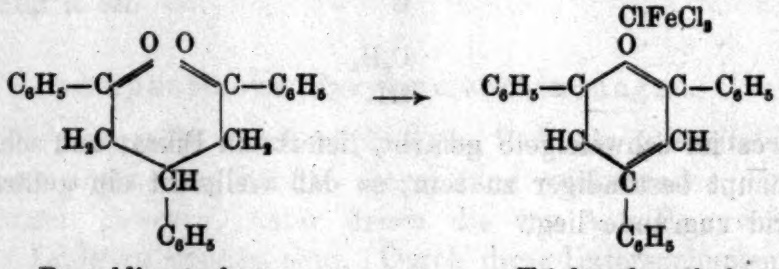
[1]) A. v. Baeyer u. Piccard, Ann. Chem. 407, 354 (1915).

[2]) A. a. O. Vgl. auch Kehrmann und Duttenhöfer, Ber. 39, 299 (1906).

phenon unter im übrigen gleichen Bedingungen erhalten wird, sich jedenfalls so abspielt, daß bei diesen Reaktionen sich zunächst Benzaldiacetophenon (IV) bildet, welches unter dem oxydierenden Einfluß des Eisenchlorids in das Eisenchloriddoppelsalz eines Triphenyl-2,4,6-pyryliumchlorids (V) übergeht nach folgendem Schema:

$$C_6H_5COCH_3 + C_6H_5CHO = C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 + H_2O,$$

$$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 + C_6H_5COCH_3 = C_6H_5CH(CH_2COC_6H_5)_2.$$



Benzaldiacetophenon IV

Triphenylpyrylsalz V

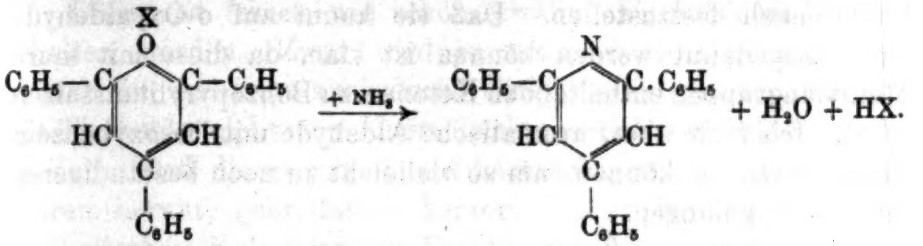
Es hat mir leider die Zeit gefehlt, reines Benzaldiacetophenon in die obige Pyrylverbindung überzuführen, ich zweifle aber nicht, daß dies leicht gelingen wird, nimmt doch das sich in konzentrierter Schwefelsäure zunächst farblos lösende Benzaldiacetophenon nach einigem Stehen bläuliche, nach zwei Tagen bei schwach gelblicher Lösung intensiv grüne Fluorescenz an.[1])

Diese intensiv grüne Fluorescenz ist ein besonderes Charakteristikum der Triphenylpyrylsalze, welche ihre Isolierung sehr erleichtert, ja ihre Entdeckung erst ermöglicht hat, denn die Ausbeuten an Pyrylsalz waren zunächst recht wenig befriedigend, was bei der großen Kondensationsfähigkeit des Acetophenons nach verschiedenen Richtungen nicht wundernimmt. Die vielfach sich ergebenden Schmieren konnten aber stets durch das Auftreten von Fluorescenz auf ihren Gehalt an Pyrylsalz beurteilt werden. Sie war es auch, welche mich

[1]) v. Kostanecki u. Rossbach, Ber. 29, 1493. Die zinnoberrote Fluorescenz, welche aus Dibenzaltriacetophenon in konzentrierter H_2SO_4 entsteht, wird ähnlicher Oxydation zugeschrieben werden müssen. Sie soll noch untersucht werden.

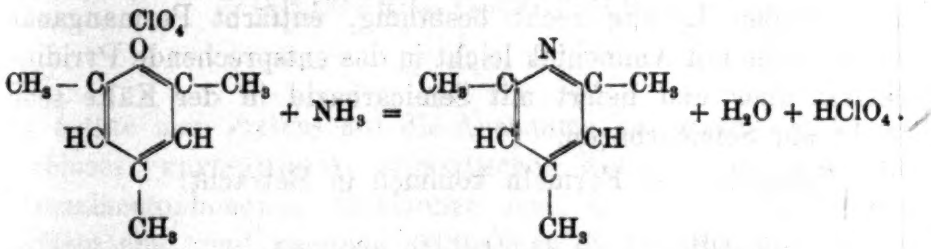
zuerst veranlaßte anzunehmen, daß Benzopyrylsalze vorlägen, von denen eine ganze Reihe auch lebhafte Fluorescenz zeigt.

Bewiesen wird jedoch die Formulierung als Triphenylpyrylsalz (VI) durch die ungemein leichte Überführung mit Ammoniak in das entsprechende Triphenylpyridin (VII):

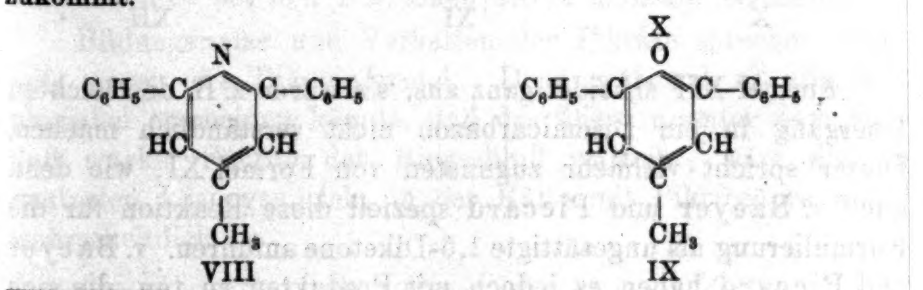


VI VII

Denn einerseits ist das Triphenylpyridin eine leicht zu erkennende Verbindung, andererseits deckt sich dieses Verhalten gegenüber Ammoniak ganz mit demjenigen, welches v. Baeyer und Piccard[1]) beim aliphatisch substituierten Pyryliumring beobachtet haben:



Läßt man Acetophenon und Essigsäureanhydrid ohne Benzaldehyd in Gegenwart von Eisenchlorid aufeinander einwirken, so entsteht ebenfalls ein Pyrylsalz, welchem nach seinem leichten Übergang mit Ammoniak in das bisher noch unbekannte Diphenyl-2,6-methyl-4-pyridin (VII) die Formel IX zukommt.



VIII IX

[1]) Ann. Chem. 384, 211.

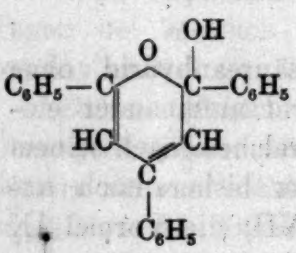
Diese Salze sind weniger beständig und zeigen schwächere Fluorescenz als die Triphenylpyrylsalze, sind aber im übrigen den letzteren ganz ähnlich in ihrem Verhalten.

Die Tragweite dieser Reaktionen mit Aldehyd und Säurechlorid bzw. Anhydrid einerseits und Ketonen andererseits bleibt noch festzustellen. Daß sie kaum auf o-Oxyaldehyde wird ausgedehnt werden können ist klar, da diese mit saure Methylengruppen enthaltenden Ketonen zu Benzopyryliumssalzen führt. Ich hoffe aber, aromatische Aldehyde mit Desoxybenzoin kombinieren zu können, um so vielleicht zu noch beständigeren Salzen zu gelangen.

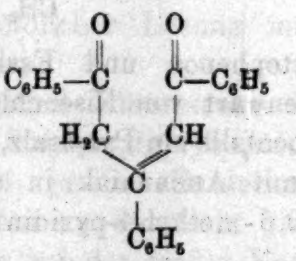
Die Carbinolbase.

Aus den Salzen erhält man mit stickstofffreien Alkalien die zugrunde liegende Pseudobase, welche farblos ist. Sie ist in Wasser unlöslich, regeneriert mit Säuren leicht die Salze, ist gegen Alkali auch beim Kochen in wäßriger, sowie kalter alkoholischer Lösung recht beständig, entfärbt Permanganat sofort, geht mit Ammoniak leicht in das entsprechende Pyridinderivat über und liefert mit Semicarbazid in der Kälte sehr leicht ein Semicarbazon.

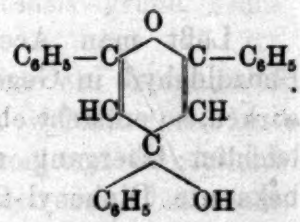
Folgende drei Formeln kommen in Betracht:



X



XI



XII

Formel XII scheidet ganz aus, sie würde z. B. den leichten Übergang in ein Disemicarbazon nicht verständlich machen. Dieser spricht vielmehr zugunsten von Formel XI, wie denn auch v. Baeyer und Piccard speziell diese Reaktion für die Formulierung als ungesättigte 1,5-Diketone anführen. v. Baeyer und Piccard haben es jedoch mit Produkten zu tun, die sich in wäßriger Kalilauge spielend lösen und leicht die Kalisalze

ihrer Enolate geben, während Triphenylpyranol selbst beim Kochen mit wäßriger Kalilauge nicht verändert wird bzw. nur oberflächliche Gelbfärbung aufweist. Alkoholisches Kali löst zwar sofort mit gelbroter Farbe, aus der Lösung fällt jedoch Wasser das unveränderte Pyranol.

Dieses ist ferner, wie schon erwähnt, als farbloser Körper erhalten worden. Zwar wird es zunächst stets gelb gefärbt beobachtet und kann auch durch Umkrystallisieren und Kochen mit Tierkohle nicht von einem leichten Stich ins Gelbe befreit werden. Daß dieses jedoch auf hartnäckig anhaftenden Säurespuren beruht, geht daraus hervor, daß er durch Fällen aus alkoholischem Kali oder aus Pyridin mit Wasser verschwindet. Dieses farblose Carbinol liefert mit konzentrierter Schwefelsäure sofort die charakteristische Fluorescenz und mit Salzsäure in nicht wäßriger Lösung sofort das gelbe Chlorid.

Nähme man also für das Pyranol die ungesättigte offene Diketoformel an, z. B.

$$C_6H_5CO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH.COC_6H_5 \quad ,$$

so müßte man erstens auf die Ausnahme hinweisen, die es als farbloses, ungesättigtes, aromatisches Keton macht von den Benzalacetophenonen, Chalkonen usw., die alle deutlich gelb gefärbt sind, und zweitens müßte man die Oxoniumsalzbildung ohne Zuhilfenahme der Enolform, in welche das Diketon nicht übergeht, da es in wäßrigem Alkali unlöslich ist, zu begreifen versuchen, was seine Schwierigkeiten haben dürfte, da v. Baeyer und Piccard[1]) gezeigt haben, daß gerade die Kaliumenolate spielend leicht in die Oxoniumsalze übergeführt werden können, während dies bei den Diketonen selbst mühsam erscheint.

Bildungsweise und Verhalten der Pikrate sprechen ebenfalls gegen die Diketonformel. Denn während es allenfalls plausibel erscheinen könnte, daß das Diketon unter dem Einfluß starker Säuren den Ringschluß vollzieht, wäre dies in neutralen Lösungsmitteln in der Kälte mit Pikrinsäure wenig wahrscheinlich.

---

[1]) A. a. O.

Wenn die kräftig gelbrote Lösung des Pyranols in alkoholischem Kali das Kaliumenolat enthält, müßte dieses als so unbeständig betrachtet werden, daß es mit Wasser sogleich wieder dissoziiert wird und in die Diketonform übergeht.

Was nun die Entstehung eines Disemicarbazons aus einem Pyranol von der Formel X betrifft, so stelle ich mir sie so vor, daß hierbei Aufspaltung in die Form XI der offenen Kette stattfindet. Gerade die Formel X bietet gegenüber der Formel XII den Vorteil, daß sich mit ihr diese Aufspaltung lediglich durch Wanderung des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe aus der Stellung 2 nach 5 erklären läßt, während die Sauerstoffatome mit denjenigen Kohlenstoffatomen verbunden sind und bleiben, an welchen im Disemicarbazon die Stickstoffatome sitzen.

Überhaupt darf man sich den Pyryliumring nicht allzu starr vorstellen und seine Beständigkeit nicht mit derjenigen des Pyridins in Parallele bringen. In dieser Beziehung steht er vielmehr dem Benzopyrylring (der Benzopyrylverbindungen) näher. Dieser ergibt meines Wissens mit Ammoniak kein Chinolinderivat, sondern wird damit aufgespalten. Der Pyrylring hingegen öffnet sich schwerer, gibt mit Ammoniak Pyridinderivate, wird aber mit Semicarbazid aufgespalten.

Die ungemeine Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak oder Aminen hat der Pyrylring mit dem Pyronring gemein, und daß je nach der Wahl des Reagens jeweils das am meisten begünstigte Reaktionsprodukt entsteht, dürfte kaum wundernehmen.

Es wäre vielmehr auffällig, wenn mit Ammoniak, welches die zur Bildung eines Pyridinderivates erforderlichen Wasserstoffatome besitzt, nicht ein solches, sondern etwa ein Diimid der offenen Kette oder gar ein Derivat des 1,2-Dihydropyridins entstünde.

Ebensowenig darf es verwundern, wenn mit Semicarbazid in der Kälte das hochschmelzende, beständige Disemicarbazon und nicht ein Pyridinderivat erhalten wird, welches zu seiner Entstehung die Zerreißung des Semicarbazonrestes bedingen würde.

Der Einwirkung stickstoffhaltiger Substanzen auf das Pyranol wird jedoch noch ein besonderes Kapitel gewidmet

werden müssen, besonders in Hinblick auf die Resultate, welche v. Baeyer und Piccard[1]) beim aliphatisch substituierten Pyroxoniumring erhalten haben.

Aus dem Gesagten geht wohl zur Genüge hervor, daß die Carbinolformel X vor der Hand die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.

Vergleich der Verbindungen des Triphenylpyryliums mit solchen des Triphenylmethyls, Dibenzalacetons, Triphenylpyridins und Benzopyryliums.

v. Baeyer und Piccard haben bekanntlich das Trimethylpyrylium als starke Base angesprochen; immerhin dürfte dies als relativ anzunehmen sein, denn die Tatsache, daß im wesentlichen nur Perchlorate gefaßt werden konnten, weist auf geringe Beständigkeit der einfachen Salze hin. In jedem Falle erscheint die Basizität des Pyryliumkomplexes durch Einführung von Phenylgruppen an Stelle von Methyl erhöht, und zwar wächst sie mit der Zahl der eingeführten Phenylreste.

Dieses Verhalten erinnert auffällig an das des Methankohlenstoffs beim sukzessiven Übergang von Trimethylcarbinol in Triphenylcarbinol. Wären aber, wie in diesem Falle, die Phenylreste allein maßgebend für das Auftreten basischen Kohlenstoffs und gefärbter Salze, so müßte, da in den vorliegenden Pyranolen nur ein Hydroxyl vorhanden ist, die Basizität irgend eines Kohlenstoffatoms im Triphenylpyryliumring geringer sein, als im Triphenylcarbinol; denn die Raumerfüllung der Phenylreste um den Carboniumkohlenstoff herum ist im Triphenylcarbinol jedenfalls größer als bei irgend einem Kohlenstoffatom des Triphenylpyranols, mag man die Hydroxylgruppe anstellen, wo man will.

Nun sind aber die Chloride des Triphenylmethyls farblos und gegen Wasser sofort zerfallend, die des Triphenylpyryls jedoch leuchtend gefärbt und gegen Wasser gewisse Zeit beständig. Dies kann nur auf die Gegenwart des Sauerstoffs zurückgeführt werden, wir kämen also auch ohne die Kenntnis der basischen Eigenschaften des aliphatisch substituierten Pyryliums zur Formulierung als Oxoniumsalze.

---

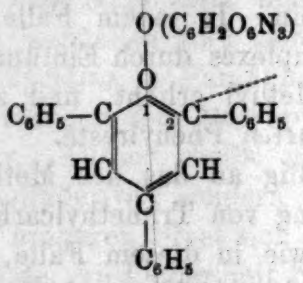
[1]) A. a. O.

Die Halochromie des Triphenylpyryliums erinnert ebenfalls an die des Benzalacetons, Dibenzalacetons und ähnlicher ungesättigter, aromatischer Ketone, deren eingehendes Studium zahlreiche Forscher zu der Ansicht geführt hat, daß Carbonyl, Lückenbindung und Phenylreste bei dem Zustandekommen gefärbter Salze beteiligt seien.

Der wesentlichste Faktor hierbei ist nach P. Pfeiffer[1]) die ungesättigte Natur des Carbonylkohlenstoffatoms, welche destomehr in die Erscheinung tritt, je kräftiger die Affinitäten des Sauerstoffs abgesättigt erscheinen.

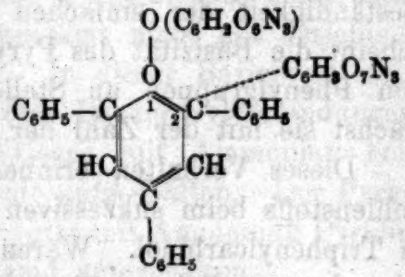
Eine hübsche Illustration für diese Ansicht bilden die in dieser Arbeit beschriebenenen beiden Triphenylpyrylpikrate.

In dem normalen Pikrat (XIII) erscheint Kohlenstoffatom 2 als stark ungesättigt, daher die lebhaft rote Farbe des Salzes.



rotes Pikrat

XIII



gelbes Pikrat

XIV

Wird die durch eine punktierte Linie bezeichnete Residualaffinität jedoch abgesättigt, wie es durch ein zweites Molekül Pikrinsäure geschieht, so geht die Verbindung in Form XIV über, der ungesättigte Charakter des Carbonylkohlenstoffatoms verschwindet, womit die Farbaufhellung verbunden ist. Natürlich haftet dieses angelagerte Pikrinsäuremolekül nicht fest, es kann durch Pikrinsäure lösende Mittel leicht weggewaschen werden, wodurch das Carbonylkohlenstoffatom wieder ungesättigter und die Substanz wieder rot wird. Die Konsequenzen dieser Erklärung sollten jedoch noch experimentell geprüft werden.

Welche Formel für das rote Kaliumsalz in der Lösung des Pyranols in alkoholischem Kali gestattet ist, muß ebenfalls

---

[1]) Ann. Chem. **376**, 285; **383**, 92.

die weitere Untersuchung zeigen. Ausgeschlossen erscheint es mir durchaus nicht, daß das Pyranol bzw. die ihm entsprechende Oxoniumbase nach Art schwacher Basen amphoteren Charakter zeigt und sowohl mit starken Säuren, als auch mit starken Alkalien gefärbte Salze zu liefern imstande ist.

Hier sei auf die Arbeiten von Kehrmann und Bohn[1]) verwiesen, welche bei besonders konstituierten Xanthoniumverbindungen so große Beständigkeit angetroffen haben, daß sie nicht allein Carbonate fassen und analysieren, sondern auch die mit Silberoxyd in Freiheit gesetzten Oniumbasen in wäßriger Lösung, wenn auch nur für kurze Zeit beständig, beobachten konnten.

Auf die Analogie der Pyryliumverbindungen mit den isologen Pyridinverbindungen haben Decker und v. Fellenberg in ausführlicher Weise hingewiesen. Wesentlich verschieden ist aber das Verhalten gegen Permanganat. Während ferner die Basizität des Pyryliums mit der Einführung von Phenylresten wächst, fällt dieselbe damit beim Pyridin — wie übrigens auch beim Anilin, Diphenylamin usw. —, und zwar darartig, daß der Triphenylpyrylring bedeutend basischer erscheint als Triphenylpyridin, von dem Salze bis heute nicht bekannt sind, und von dem sein Entdecker Wislicenus[2]) sagt, daß er sich in heißer Salzsäure zwar löst, jedoch daraus unverändert wieder ausfällt. Ganz analog jedoch ist das Verhalten beider Verbindungen gegen konzentrierte Schwefelsäure, da beide Fluorescenz zeigen, obwohl die des Triphenylpyridins erheblich schwächer ist.

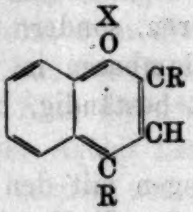
Wie schon eingangs erwähnt, sind die Phenylpyrylsalze ganz und gar ähnlich den von Decker und v. Fellenberg, Bülow, Perkin und anderen Forschern beschriebenen Benzopyrylsalzen. So sind die Chloride gelb gefärbt und in wäßriger Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Säure beständig, die Eisensalze sind am leichtesten zu isolieren und fallen aus wäßriger Lösung mit konzentrierter Salzsäure, die Carbinole werden am besten mit essigsaurem Natron isoliert. Sie sind farblos, geben aber mit Säuren sofort die gefärbten Salze

---

[1]) Ber. 47, 82 und 3052 (1914).
[2]) Ann. Chem. 302, 191.

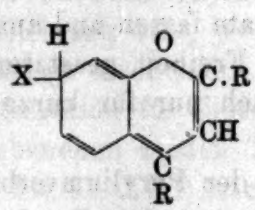
zurück usw. Da es mir nun nicht angängig erscheint, so ähnlich sich verhaltende Salze verschieden zu formulieren, und da ja Benzopyrylium nichts anderes ist als durch Phenylrest substituiertes Pyrylium, so habe ich versucht, von den bisher für Benzopyrylsalze vorgeschlagenen Formeln ausgehend, die neuen Triphenylpyrylsalze zu formulieren.

Folgende drei Formeln kommen im wesentlichen in Betracht:



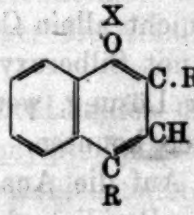
Perkin

XV



Gomberg

XVI

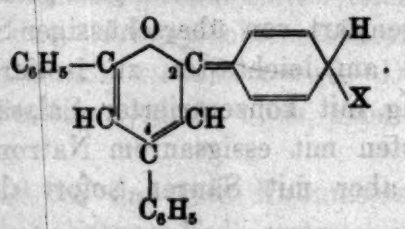


Decker u. v. Fellenberg

XVII

Vor den beiden anderen Formeln soll die Perkinsche den Vorteil voraus haben, daß sie als Chromophor der Verbindungen nicht allein den Pyrylring mit vierwertigem Sauerstoff, sondern auch einen orthochinoiden Benzolkern annimmt. Auch soll sie auf den Unterschied zwischen Benzopyrylium- und Chinoliniumverbindungen hinweisen. Versucht man aber nach derselben das Triphenylpyrylium zu formulieren, so erkennt man, daß die Anbringung eines orthochinoiden Benzolkernes unmöglich ist. Von dem Grundsatz ausgehend, daß für analoge Verbindungen nicht ohne Notwendigkeit verschiedene Formeln einzuführen seien, glaube ich daher die Perkinsche Formulierung ablehnen zu sollen.

Der Gombergschen Formulierung entsprechend wäre z. B. Triphenylpyrylsalz folgendermaßen zu formulieren:



(Die Berücksichtigung des in Stellung 4 befindlichen Phenylrestes für die parachinoide Formulierung fällt hier weg,

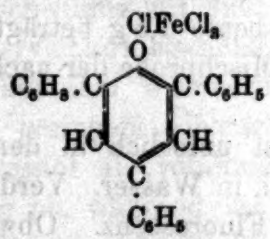
da der Ersatz des Phenylrestes durch Methyl an dieser Stelle keine wesentliche Änderung in den Eigenschaften hervorruft. Auch die Reaktion mit Semicarbazid würde hiergegen anzuführen sein.)

Für diese der 2-Stellung entsprechende Formel, welche das Carbinolhydroxyl nach der Wanderung ebenfalls an Kohlenstoff 2 erwarten ließe, gilt jedoch das schon genannte Bedenken, daß alsdann die Basizität des Triphenylpyryls kleiner sein müßte als die des Triphenylmethyls, während das Umgekehrte der Fall ist. Eine Erklärung für die beiden verschieden gefärbten Pikrate würde diese Formel auch nicht bieten.

Ausgehend von der Formel III von Decker und v. Fellenberg jedoch kommen wir ohne weiteres zur Formulierung des Triphenylpyryliums, wie ich angenommen habe. Dies erlaubt den Rückschluß, daß die Formel von Decker und v. Fellenberg vorderhand den besten Ausdruck der Tatsachen bedeutet.

Experimentelles.

Darstellung des Eisensalzes von Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorid,



1. Aus Acetophenon, Benzaldehyd und sublimiertem Eisenchlorid.

7,2 g Acetophenon und 3 g Benzaldehyd werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid gemischt und nach und nach 5 g sublimiertes Eisenchlorid hinzugefügt. Unter lebhafter Erwärmung und Dunklerwerden der Flüssigkeit tritt die Reaktion ein, nach welcher sich alsbald ein braungelbes Salz abscheidet, welches abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und auf Ton getrocknet 4,5 g wiegt. Aus der Mutterlauge erhält man nach Zugeben

von Eisenchlorid und Erwärmen auf dem Wasserbad nach und nach noch 2,5 g, so daß die Gesamtausbeute etwa der Menge des angewandten Ketons entspricht. Schmelzpunkt des Rohproduktes 277° (korr.).

2. Aus Acetophenon, Benzaldehyd und festem Eisenchloridhydrat.

Die Mengenverhältnisse sind dieselben wie bei 1. Die Reaktion tritt jedoch weniger heftig auf, und zu ihrer Vollendung muß noch 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt werden. Die Ausbeute ist geringer als nach 1, beträgt aber stets mehr als die Hälfte des angewandten Ketons. Das Salz ist sehr rein und eine nach 1 mögliche Verharzung wird leichter vermieden. Schmelzpunkt des Rohproduktes 277° (korr.).

3. Aus Benzalacetophenon und Acetophenon.

2 g Chalkon (1 Mol), welches nach der Methode von v. Kostanecki[1]) dargestellt wurde, und 1,2 g Acetophenon werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid mit sublimiertem Eisenchlorid, 3 g, versetzt. Nach spontaner Erwärmung unter Braunrotfärbung scheidet sich das Salz ab. Menge 0,8 g. Aus der Mutterlauge erhält man nach Zugabe von Eisessig noch 0,7 g, so daß die Gesamtausbeute 1,5 g beträgt. Schmp. 277° (korr.), gleichzeitig mit einer Mischprobe der nach 1 und 2 dargestellten Salze.

Das Eisensalz ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. Verdünnte Lösungen zeigen prächtige blaugrüne Fluorescenz. Obwohl fast unlöslich in trockenem Aceton, geht es leicht in feuchtes Aceton, aus welcher Lösung es mit Benzol gefällt in schönen gelbroten Nadeln erhalten wurde, die ebenso wie die Rohprodukte bei 277° (korr.) schmelzen.

So gereinigt wurde das Salz, gewichtskonstant getrocknet, analysiert. Zu diesem Zweck wurde es in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, filtriert und im Filtrat das Chlor titriert. Damit die Eisenbestimmungen nicht zu hoch ausfallen, muß

[1]) Ber. 29, 1492.

der Eisenniederschlag auf dem Filter durch Waschen mit heißem Alkohol von der organischen Substanz befreit werden.

Nach 1 erhaltenes Salz:

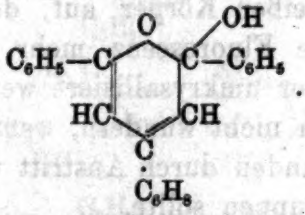
0,1176 g gaben 0,019 g Fe_2O_3 und verbrauchten 9,4 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.

Nach 3 erhaltenes Salz:

0,2046 g gaben 0,0336 g Fe_2O_3 und verbrauchten 16,1 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.

	Berechnet für $C_{23}H_{17}OCl_4Fe$:	Gefunden: 1.	2.
Cl	28,0	28,34	27,9 %
Fe	11,05	11,3	11,5 „ .

Triphenyl-2,4,6-pyranol-2,



Um größere Mengen des Pyranols herzustellen, ist es zu zeitraubend, das zugehörige Eisensalz in wäßrigem Aceton zu lösen und durch Verdünnen mit viel Wasser die Pseudobase zu fällen, da hierzu Wochen erforderlich sind. Es empfiehlt sich vielmehr, die Abscheidung mit Natriumacetat vorzunehmen.

35 g Triphenylpyrylchlorideisenchlorid werden in 1 Liter Wasser suspendiert, auf dem Wasserbad erhitzt und mit Natriumacetatlösung in geringem Überschuß versetzt. Hierbei scheidet sich das Pyranol als voluminöser, schwach gelblich gefärbter Niederschlag ab, während das Eisen in Lösung bleibt. Man läßt absitzen, filtriert und wäscht mit Wasser, dem man zur Entfernung etwa mitgerissenen Eisens etwas Salzsäure zusetzt. Sollte die Abscheidung des Pyranols in Klumpen erfolgen und mehr Eisen mitgerissen werden, so zerdrücke man jene in der heißen Flüssigkeit und wasche mit 20prozent. Salzsäure das Eisen weg. Auch in diesem Falle ist die Base für die weitere Bearbeitung rein genug. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Pyranol ist unlöslich in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Aceton, Pyridin, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

Die Lösungen sind zunächst etwas gelb und können auch mit Tierkohle nach 10 Stunden langem Kochen nicht entfärbt werden. Aus alkalischen Lösungsmitteln, z. B. aus Alkohol, dem man etwas Alkali zusetzt, sowie aus Pyridin erhält man mit Wasser farblose Nadeln des Pyranols. Aus Ligroin büschelförmige Nadeln. Schmp. 119° (korr.).

Alle neutralen oder alkalischen Lösungen fluorescieren nicht. Die Lösung in Eisessig fluoresciert schwach, die in konzentrierter Schwefelsäure kräftig blaugrün, besonders beim Verdünnen. Bei Gegenwart eines geringen Säureüberschusses ist die Fluorescenz wochenlang haltbar, andernfalls verschwindet sie langsam und das Pyranol scheidet sich ab. Beim Umkrystallisieren des Pyranols, besonders aus Pyridin, fällt ein schwer löslicher weißer Körper auf, der mit konzentrierter Schwefelsäure keine Fluorescenz mehr zeigt. Er kann aus Benzoesäureäthylester umkrysallisiert werden.

Es würde mich nicht wundern, wenn er sich als der Äther des Pyranols, entstanden durch Austritt von Wasser aus 2 Mol. des Carbinols, entpuppen sollte.

Zur Analyse wurde aus Benzol + Petroläther umkrystallisiert und bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 8,968 mg gaben 27,926 mg CO_2 und 4,598 mg H_2O.
II. 6,024 mg gaben 18,69 mg CO_2 und 3,146 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	84,7	84,9	84,6 %
H	5,5	5,7	5,8 „ .

Leitet man in die Benzollösung des Pyranols trockenen Chlorwasserstoff, so färbt sie sich momentan gelb, und es fallen alsbald gelbe Nadeln, sowie vierkantige, gelbe Prismen aus, die vermutlich Chlorid und Chloridchlorhydrat vorstellen. Sie harren ebenso wie die folgenden Salze noch der Analyse.

Eine alkoholische Lösung des Pyranols liefert mit Bromwasserstoff gelbe Blättchen.

In Eisessig bewirkt Brom sofort schwer lösliche gelbe Prismen, die in konzentrierter Schwefelsäure blaugrüne Fluorescenz zeigen. Mit Jodlösung erhält man braungelbe, kurze Prismen und schwärzere Nadeln.

Gibt mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung keinen Niederschlag. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

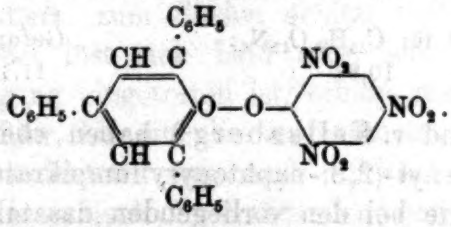
Das Platinsalz, $(C_{23}H_{17}OCl)_2PtCl_4$, wird als in den meisten Solventien unlöslicher gelber Niederschlag erhalten. Derselbe wurde zur Analyse mit Alkohol und Aceton ausgekocht, mit Äther gewaschen und bei 110° getrocknet. Schmp. 225° bis 226° (korr.).

0,1121 g gaben 0,0214 g Pt.

Berechnet für $C_{46}H_{34}O_2Cl_6Pt$:		Gefunden:
Pt	19,0	19,1 % .

Das Salz hat also normale Zusammensetzung.

Triphenylpyrylpikrate.

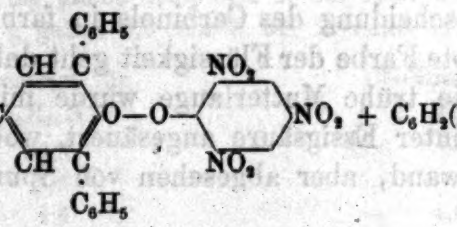
a) 

1 Mol. Pyranol und etwas weniger als 1 Mol. Pikrinsäure werden in Aceton oder Ätherlösung zusammengegeben. Die ausgefallenen gelbroten Nadeln werden, aus heißem Eisessig umkrystallisiert, in Nadeln, aus Aceton in derben, tiefroten Prismen erhalten. Ihr Strich ist gelbrot. Schmp. 226°—227° (korr.).

Gewichtskonstant bei 110° getrocknet.

1. 7,866[1]) mg gaben 0,577 ccm N bei 21° und 740 mm.
2. 0,1065 g gaben 7,4 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{19}O_8N_3$:		Gefunden: 1.	2.
N	7,8	8,1	7,8 % .

b) 

[1]) Bei allen mikrochemischen Stickstoffbestimmungen dieser Arbeit sind zur Ermittelung des Resultates die vorgeschriebenen 2 % abgezogen.

Versetzt man das soeben beschriebene rote Pikrat in Äther oder Aceton mit überschüssiger Pikrinsäure, so geht es allmählich, schneller beim Erwärmen mit Eisessig, in gelbe, ebenfalls recht beständige Nadeln über, welche bei Gegenwart überschüssiger Pikrinsäure aus Eisessig umkrystallisiert werden können. Schmp. 186°—187° (korr.).

Mit Pikrinsäure lösenden Mitteln, Eisessig, Aceton, Äther, kann das angelagerte Molekül Pikrinsäure weggewaschen werden, wobei die gelben Krystalle in die roten des oben beschriebenen Pikrats übergehen. Zur Analyse wurde daher zwecks Entfernung mitgerissener Pikrinsäure mit wenig Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

0,1134 g gaben 11,2 cm N bei 22° und 743 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{22}O_{15}N_6$:		Gefunden:
N	10,97	11,17 %.

Decker und v. Fellenberg[1]) haben ebenfalls zwei verschiedene Diphenyl-(2,3)-naphtopyryliumpikrate erhalten, von denen ebenso wie bei den vorliegenden das mit 1 Mol. Pikrinsäure etwa 40° höher schmilzt als das mit 2 Mol. Die erwähnten Forscher nehmen an, daß das zweite Molekül Pikrinsäure etwa wie ein Naphtalinpikrat gebunden sei. Leider ist aus den Angaben über die Färbung der Salze nicht zu entnehmen, ob Ähnlichkeit mit obigen Pikraten vorhanden ist.

Verhalten des Pyranols gegen alkoholisches Kali.

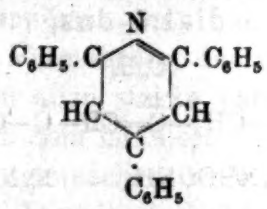
Übergießt man das Pyranol (1 g) mit wenig Alkohol und fügt alkoholisches Kali (1:4) hinzu, so geht sofort alles mit gelbroter Farbe in Lösung. Das klare Filtrat wurde nach 2 Stunden mit viel Wasser versetzt, wobei alsbald die nahezu quantitative Abscheidung des Carbinols in farblosen Nädelchen erfolgte. Die rote Farbe der Flüssigkeit geht dabei in schmutzig Gelb über. Die trübe Mutterlauge wurde mit Äther geklärt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wobei die Färbung vollends verschwand, aber abgesehen von Spuren Harz nichts ausfiel.

---

[1]) Ann. Chem. 364, 44.

Verhalten des Pyranols gegen Ammoniak.

Triphenyl-2,4,6-pyridin,



Schon bei der Analyse des Eisensalzes fiel, als das Eisen mit Ammoniak gefällt wurde, auf, daß eine Base entstand, die das Salz nicht regenerierte. Am schnellsten erhält man jedoch beliebige Mengen Triphenylpyridin nach folgender Vorschrift.

4,5 g Pyranol (Rohprodukt) werden, in 150 ccm Methylalkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt und Ammoniak eingeleitet. Hierbei löst sich bald alles auf. Nachdem vollkommene Sättigung eingetreten ist, erhitzt man noch so lange am Rückflußkühler, bis eine herausgenommene Probe mit konzentrierter Schwefelsäure nur noch schwach bläuliche Fluorescenz zeigt, was nach 2—3 Stunden der Fall ist. Man verdampft nun den Alkohol größtenteils, wobei sich das Triphenylpyridin abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4 g. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach bläulicher Fluorescenz. Ist in jeder Beziehung identisch mit dem von Wislicenus und Newman[1]) aus Benzaldiacetophenon und Hydroxylamin erhaltenen Triphenylpyridin. Der Schmelzpunkt liegt bei 138,5° (korr.) (Wislicenus und Newman finden 137,5°, unkorr.). Beim Abkühlen erstarrt die Base wieder bei 125° und schmilzt dann wieder bei derselben Temperatur wie oben angegeben.

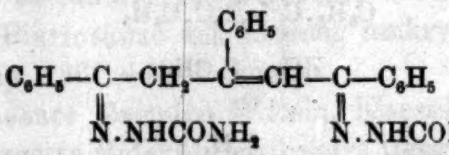
I. 8,8 mg gaben 28,92 mg CO_2 und 4,59 mg H_2O.
II. 11,534 mg gaben 0,483 ccm N bei 21,5° und 732 mm.
III. 0,1581 g gaben 6,6 ccm N bei 22° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{17}N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	89,9	89,6	—	— %
H	5,5	5,8	—	— „
N	4,6	—	4,6	4,7 „ .

[1]) Ann. Chem. 302, 191.

Triphenylpyranol und Semicarbazid.

Disemicarbazon des Δ^2-1,3,5-Triphenylpentendi-1,5-ons,

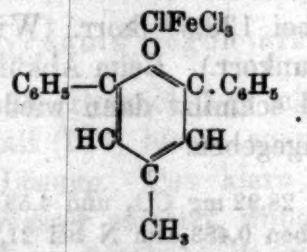


1 g Triphenylpyranol (1 Mol.) in Pyridin wird mit 0,9 g (2 Mol.) in wenig Wasser gelöstem Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Das Gemisch erwärmt sich spontan auf Handwärme. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser versetzt; die ausgeschiedene Krystallmasse wird nochmals aus Pyridin mit Wasser umgefällt. Rein weiße, kurze Nädelchen. Schmp. 225° (korr.) unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Färbt sich beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst gelbrot und geht dann in gelbe Lösung ohne Fluorescenz. Ausbeute 0,9 g reiner Substanz.

6,854 mg gaben 1,188 ccm N bei 21° und 739 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_2N_6$:		Gefunden:
N	19,1	19,1 %.

Eisenchloriddoppelsalz des Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylchlorids,



Kocht man einige Tropfen Acetophenon in Chloroformlösung mit wenig Essigsäureanhydrid und etwas sublimiertem Eisenchlorid kurze Zeit, fällt dann sogleich mit Äther, so erhält man das Eisensalz in prächtiger Reinheit in gelben Nadeln. Im größeren Maßstabe jedoch tritt stets unter Braunfärbung Verharzung ein und die Ausbeuten sind schlecht. Am besten gelingt die Darstellung nach folgender Methode.

5 g Acetophenon und 5 g Essigsäureanhydrid werden nach und nach mit 4 g sublimiertem Eisenchlorid unter Kühlung versetzt, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Nach Stehen über Nacht erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbade, bis keine Vermehrung des Krystallbreies mehr zu beobachten ist. Wurde allzu starke Verharzung vermieden, so erstarrt die Masse nach dem Erkalten zu einem harten Kuchen. Dieser wird mit Äther gewaschen, wodurch $2^1/_2$ g feine Nädelchen erhalten werden. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, woraus sie mit konzentrierter Salzsäure wieder gefällt werden; unlöslich in Äther, Benzol, schwer in Eisessig. Am besten werden sie aufgenommen von kaltem Essigsäureanhydrid, woraus sie mit Eisessig oder Äther in zentimeterlangen, gelbbraunen Spießen erhalten werden. Schmp. 175° (korr.).

I. 0,148 g verbrauchten 13,2 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.
II. 0,184 g gaben 0,2391 g AgCl (Kalkmethode).
III.[1]) 0,0985 g gaben 0,1294 g AgCl (Carius).

	Berechnet für $C_{18}H_{15}OCl_4Fe$:	Gefunden: I.	II.	III.
Cl	31,9	31,7	31,5	32,4 %.

Die Lösung des Salzes in Wasser und in konzentrierter Schwefelsäure zeigt schwach bläuliche Fluorescenz. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen gibt das Salz Salzsäure ab.

Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylchlorid.

Schlämmt man das soeben beschriebene Eisensalz mit Wasser, so geht es zwar momentan in Lösung, es scheidet sich jedoch das freie Chlorid alsbald ab, auch wenn in der Lösung ein ganz geringer Überschuß von Eisenchlorid vorhanden ist. Zur Darstellung löst man das Eisensalz in etwa 2 prozent. Salzsäure bei etwa 60° auf und filtriert. Aus der portweinartig gefärbten Lösung scheiden sich nach dem Erkalten büschelförmig angeordnete Nadeln aus, die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie können aus Chloroform umkrystallisiert werden. Schmp. 125°—126° (korr.) unter Zersetzung. Die Lösung des Salzes in viel Wasser und in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ebenfalls schwach bläuliche

[1]) Analyse Nr. 3 verdanke ich der Güte des Herrn Deuerlein.

Fluorescenz. Das Salz kann auch aus seiner wäßrigen Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen Kochsalzlösung ausgesalzen werden und bildet dann oft zentimeterlange, strohgelbe Nadeln. Es ist jedoch leicht zersetzlich, denn die Chloroformlösungen färben Papier blauviolett.

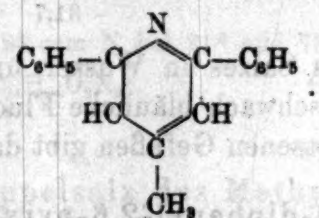
I. 0,1110 g verbrauchten 3,8 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.
II. 0,1487 g verbrauchten 5 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.
III. 0,1336 g verbrauchten 4,5 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}OCl + 1H_2O$:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cl	11,8	12,13	11,9	11,9 %

Das Chlorid scheint daher wasserhaltig zu sein. Eine Wasserbestimmung konnte jedoch nicht ausgeführt werden, da die Krystalle sich beim Trocknen unter Schwärzung zersetzen.

Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylsalz.

Methyl-4-diphenyl-2,6-pyridin,



7 g des Eisensalzes werden in 200 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und mit heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle so lange ausgekocht, bis Wasser keine Trübung mehr hervorruft. Alsdann wird mit viel Wasser versetzt, worauf die Base sich nach einigen Tagen in langen Nadeln abscheidet, während auf dem Boden des Gefäßes harzige Verunreinigung haftet. Die Reinigung geschieht am besten durch Auflösen in Salpetersäure (1 Teil konzentrierte auf 1 Teil Wasser) in der Hitze, worauf sich das Nitrat in weißen Nädelchen abscheidet. Aus diesen wieder durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und ausgeäthert, gewinnt man die Base als bald erstarrendes Öl, welches aus Ligroin in farblosen, igelförmig angeordneten Spießen krystallisiert, die bei

72°—73° ohne Zersetzung schmelzen. Schwache Base, gibt aber gut krystallisierende Salze.

I. 9,326 mg gaben 30,014 mg CO_2 und 5,348 mg H_2O.
II. 7,904 mg gaben 25,558 mg CO_2 und 4,528 mg H_2O.
III. 10,262 mg gaben 0,558 ccm N bei 17° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	88,2	87,8	88,2	— %
H	6,1	6,4	6,4	— „
N	5,7	—	—	6,1 „ .

Es soll noch versucht werden, diese Base in Diphenyl-2,6-pyridincarbonsäure-4 überzuführen.

Das Nitrat ist für die Erkennung der Base von Wert, da es schwer löslich ist in Wasser, es empfiehlt sich jedoch, beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser etwas Salpetersäure zuzusetzen, da sonst der Schmelzpunkt infolge Säureverlustes heruntergeht. Weiße Nadeln. Schmp. 185° (korr.). Bei 100° getrocknet.

6,778 mg gaben 0,538 ccm N bei 16,5° und 746 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}N, HNO_3$:	Gefunden:
N 9,1	9,0 % .

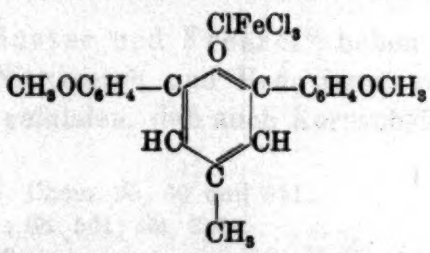
Pikrat. Aus der Lösung des Nitrats in Wasser mit wäßriger Pikrinsäure feine gelbe Nädelchen. Schmp. 212° bis 213° (korr.).

7,67 mg gaben 0,809 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}N, C_6H_3O_7N_3$:	Gefunden:
N 11,8	11,9 % .

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid auf p-Methoxyacetophenon.

Methyl-4-di-p-anisyl-2,6-pyrylchlorideisensalz,



3,5 g Paramethoxyacetophenon werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und allmählich 3 g sublimiertes

Eisenchlorid eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich unter gelindem Erwärmen sofort braunrot. Man erwärmt noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbad, gibt das doppelte Volumen Eisessig hinzu und erhält so 0,7 g braune Nädelchen mit bläulichem Oberflächenschimmer. Ihr Strich ist braungelb. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch 0,5 g, so daß im ganzen 1,4 g erhalten werden. Löslich in Wasser, Aceton, woraus mit Benzol gefällt feine braungelbe, vierkantige Prismen, die bei 179°—180° (korr.) schmelzen zu dunkelbrauner Flüssigkeit. Lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit starker, gelbgrüner Fluorescenz.

0,1155 g gaben 0,0187 g Fe_2O_3 und verbrauchten 9,2 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{30}H_{19}O_3Cl_4Fe$:		Gefunden:
Cl	28,1	28,2 %
Fe	11,1	11,3 „

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zur Kenntnis der Hydrazone des Biphenylenhydrazins;

von

A. V. Blom.

(Vorläufige Mitteilung.)

Das as-Diphenylhydrazin spielt in der Erforschung der Zuckergruppe eine gewisse Rolle. C. Neuberg[1]) empfiehlt es besonders zum Nachweis von Pentosen im pathologischen Harn, denn mit keinem anderen Hydrazinderivat konnte er eine krystallinische Fällung im Pentoseharn erzeugen. Von Tollens und seinen Mitarbeitern[2]) ist es später zur Isolierung einer Reihe von Zuckerarten mit Vorteil angewandt worden. Maurenbrecher[3]) studierte die Kondensationsprodukte des as-Diphenylhydrazins mit einfachen Aldehyden, sowie Ketonen und fand, daß einige Hydrazone sich nicht krystallisieren ließen.

Ich habe die Beobachtung gemacht, daß das Biphenylenhydrazin im allgemeinen höher schmelzende Hydrazone gibt, als das Diphenylhydrazin. Die Kondensationsprodukte sind zum Teil sehr schwer löslich und zeigen ein großes Krystallisiervermögen. Das as-Biphenylenhydrazin bietet den weiteren Vorteil, daß es leicht völlig rein hergestellt werden kann, was beim Diphenylhydrazin nicht der Fall zu sein scheint. Man vergleiche darüber die Polemik zwischen Neuberg und Tollens.[4])

Wieland, Süsser und Fressel[5]) haben das Biphenylenhydrazin durch Nitrosieren und Reduzieren von Carbazol erhalten. Ich habe gefunden, daß auch Kernsubstitutionsprodukte

---

[1]) Z. f. physiol. Chem. **35**, 60 und 351.
[2]) Ber. **37**, 311; **38**, 501; **39**, 3579.
[3]) Ber. **39**, 3583.
[4]) Ber. **37**, 312, 4618; **38**, 500.
[5]) Ann. Chem. **392**, 183.

des Carbazols sich in Hydrazine überführen lassen, die gut krystallisierende Hydrazone geben. Durch den Krieg geschaffene Umstände verhindern vorläufig den Abschluß dieser Untersuchungen. Ich möchte hier zunächst nur einige einfachere Hydrazone beschreiben.

N-Nitrosocarbazol.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Carbazol entsteht, wie bereits von Zeidler[1]), Wirth[2]), Wieland, Süsser und Fressel[3]) gefunden wurde, das N-Nitrosocarbazol. Ich habe es nach der letzten Vorschrift in quantitativer Ausbeute erhalten.

In Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es schon in der Kälte leicht löslich. Von Alkohol und von Äther wird es beim Erwärmen ohne Schwierigkeit aufgenommen und krystallisiert beim Abkühlen in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 82° aus. In Ligroin ist es wenig löslich. In konzentrierter Schwefelsäure geht es mit tief grüner Farbe in Lösung; beim Zusatz von etwas Salpetersäure schlägt die Farbe nach Blau um. Die gelbe Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge blaßrosa. Mit Phenol-Schwefelsäure erhält man keine Liebermannsche Reaktion. Beim Behandeln mit Wasserdampf zersetzt sich das Nitrosamin unter Rückbildung von Carbazol. Bei Versuchen, durch Reduktion mit Hydrazinhydrat das Biphenylenhydrazin darzustellen, wurde stets Carbazol zurückerhalten.

Biphenylenhydrazin.

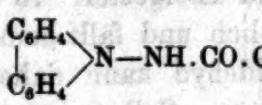
Nach der Vorschrift von Wieland, Süsser und Fressel[4]) erhält man leicht das Biphenylenhydrazin. Ich habe den Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisierten Produktes bei 151° gefunden, statt bei 147°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf; bei Zusatz von einer Spur Salpetersäure färbt sich die Lösung hellgrün.

---

[1]) Ann. Chem. 191, 305.
[2]) D.R.P. Nr. 122852.
[3]) Ann. Chem. 392, 182.
[4]) Ebenda S. 183.

Das Biphenylenhydrazin reagiert erheblich schwerer als das Diphenylhydrazin. Während letzteres z. B. in ätherischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff[1]) oder Acetaldehyd[2]) sofort unter Wärmeentwicklung reagiert, wirkt das Biphenylenhydrazin unter diesen Bedingungen überhaupt nicht ein. Zur Darstellung der Hydrazone müssen die Komponenten meist in absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure oder Eisessig, durch Erwärmen zur Reaktion gebracht werden. Auch unter diesen Bedingungen konnte von einigen Ketonen bisher das Hydrazon noch nicht erhalten werden. Die Hydrazone der o-substituierten Aldehyde sind sehr schwer, die übrigen leicht löslich. Auf Grund dieser Beobachtungen sollen Trennungsmethoden für Gemische von Aldehyden und Ketonen ausgearbeitet werden.

Acetylbiphenylenhydrazin,



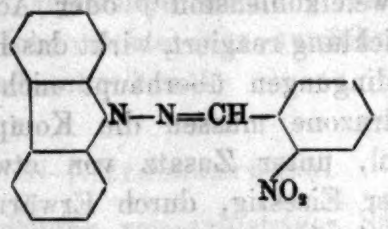
Löst man Biphenylenhydrazin in Eisessig auf und kocht die Lösung unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid, so erhält man das Hydrazid. Aus Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln, die bei 247° schmelzen. Es gibt keine Bülowsche Reaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf, die nach Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat in Grün umschlägt. Dieses Hydrazid verhält sich also analog den Hydraziden der p-Tolylreihe.

I. 0,2123 g gaben 0,5858 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.
II. 0,0965 g gaben 11,0 ccm N bei 15° und 705 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C	75,0	75,25 %
H	5,4	5,88 „
N	12,5	12,53 „ .

[1]) Ann. Chem. 258, 249.
[2]) Ber. 25, 2063.

o-Nitrobenzalbiphenylenhydrazon,



Molekulare Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Biphenylenhydrazin werden in Alkohol gelöst, ein Tropfen Eisessig zugesetzt und die Lösung erwärmt. Beim Schütteln fällt das Kondensationsprodukt plötzlich in rotgelben Nadeln aus. Die Ausbeute ist quantitativ und das Hydrazon sofort rein. Zur Analyse wurde es aus Essigester umkrystallisiert. Es schmilzt bei 149°. In der Wärme ist es leicht löslich in Toluol, Chloroform, Eisessig und Essigester. In Alkohol ist es selbst in der Hitze schwer löslich und fällt beim Erkalten vollständig aus. Der o-Nitrobenzaldehyd kann daher zum Nachweis von Biphenylenhydrazin dienen. Selbst aus sehr verdünnten alkoholischen Lösungen kann man nach dem Erwärmen die charakteristischen rotgelben Nadeln des Hydrazons erhalten.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Hydrazon orangerot auf, und beim Erwärmen verschwindet die Färbung. Beim Überschichten der schwefelsauren Lösung mit Eisenchloridlösung erhält man eine grüne Zone. Setzt man zu der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure hinzu, so schlägt die orangerote Färbung zunächst nach Grün um und wird dann allmählich strohgelb.

Das Hydrazon ist ein sehr beständiger Körper. Es wird weder beim Kochen mit Formaldehydlösung, noch bei mehrstündigem Erhitzen mit entwässertem Chlorzink auf 190° verändert.

0,1082 g gaben 0,2892 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.

0,1582 g gaben 19,8 ccm N bei 22° und 695 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_2N_3$:		Gefunden:
C	72,4	72,89 %
H	4,1	4,48 „
N	13,3	13,24 „ .

o-Oxybenzalbiphenylenhydrazon.

In möglichst wenig absolutem Alkohol löst man äquimolekulare Mengen Salicylaldehyd und Biphenylenhydrazin auf und erhitzt die Lösung zum Sieden. Beim Umschütteln beginnt plötzlich die Krystallisation. Nach dem Abkühlen hat sich das Kondensationsprodukt quantitativ ausgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es lange, seidenartige, farblose Nadeln vom Schmp. 147°. In der Hitze ist das Hydrazon leicht löslich in Toluol, Aceton und Essigester, schwerer dagegen in Alkohol. Die Lösungen sind alle gelb gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit goldgelber Farbe auf, die durch Zusatz von etwas Salpetersäure nicht verändert wird.

I. 0,1000 g gaben 0,2920 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
II. 0,1000 g gaben 0,2910 g CO_2 und 0,0471 g H_2O.
III. 0,1244 g gaben 11,3 ccm N bei 21° und 705 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}ON_2$	Gefunden: I.	II.	III.	
C	79,7	79,63	79,36	—	%
H	4,9	5,10	5,27	—	„
N	9,8	—	—	9,78	„ .

o-Methoxybenzalbiphenylenhydrazon.

Man löst je 1 Mol. Biphenylenhydrazin und o-Methoxybenzaldehyd in wenig absolutem Alkohol, vermischt die Lösungen und kocht auf. Das sofort quantitativ ausgeschiedene Kondensationsprodukt wird abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält farblose, kleine Nädelchen vom Schmp. 147°—148°. In der Hitze ist das Hydrazon mit gelber Farbe leicht löslich in Essigester, Aceton und Eisessig; in Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol ist es sehr schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit goldgelber Farbe auf, die nach Zusatz von etwas Salpetersäure heller wird. Beim Eintragen einiger Körnchen Bichromat in die schwefelsaure Lösung färbt sie sich grün.

I. 0,1000 g gaben 0,2936 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
II. 0,1000 g gaben 0,2930 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_2$:	Gefunden: I.	II.	
C	80,0	80,07	79,91	%
H	5,3	5,46	5,48	„ .

m-Oxybenzalbiphenylenhydrazon.

Das Biphenylenhydrazin kondensiert sich mit m-Oxybenzaldehyd, wenn man die absolut alkoholische Lösung der Komponenten mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und sie über Nacht bei gelinder Wärme stehen läßt. Man kocht dann kurz auf, setzt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu, filtriert von etwas ausgeschiedener Schmiere rasch ab und läßt erkalten. Die ausgeschiedenen grauen Nadeln werden aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Nach nochmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol schmilzt der Körper unter vorherigem Sintern bei 153°—154°.

Das Hydrazon bildet hellgraue, dünne Nadeln, die sich an der Luft bald dunkler färben. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe, die durch etwas Salpetersäure kaum verändert wird. In Alkohol, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es leicht, in Ligroin schwer löslich.

0,1316 g gaben 11,8 ccm N bei 22° und 700 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	9,79	9,56 %.

p-Oxybenzalbiphenylenhydrazon.

1,8 g Biphenylenhydrazin wurden in 30 ccm absolutem Alkohol durch Erwärmen gelöst, und eine konzentrierte absolut alkoholische Lösung von 1,2 g p-Oxybenzaldehyd zugefügt. Nach Zusatz von einigen Tropfen Eisessig erfolgt unter Gelbfärbung Kondensation. Man läßt die Lösung einige Stunden lang in der Wärme stehen und versetzt sie dann mit Wasser bis zur Trübung. Beim Abkühlen scheiden sich lange Nadeln aus, die aus Alkohol und dann aus Chloroform umkrystallisiert werden. Die Ausbeute betrug 2,4 g. Das Hydrazon bildet schwach grau gefärbte Nadeln, die bei 189° schmelzen. Sie sind sehr leicht löslich in Essigester und in Aceton, gut löslich in heißem Alkohol und fast unlöslich in Ligroin. Die goldgelbe Lösung der Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von etwas Bichromat oder Eisenchlorid grün, mit einer Spur Salpetersäure dagegen vorübergehend violett.

I. 0,1000 g gaben 0,2924 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.
II. 0,1000 g gaben 0,2910 g CO_2 und 0,0416 g H_2O.
III. 0,1994 g gaben 17,6 ccm N bei 21° und 720 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}ON_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	79,7	79,74	79,36	—	%
H	4,9	4,75	4,67	—	„
N	9,8	—	—	9,71	„ .

p-Oxy-m-methoxybenzalbiphenylenhydrazon.

0,75 g Vanillin und 0,9 g Biphenylenhydrazin werden in 25 ccm absolutem Alkohol heiß aufgelöst; man setzt 4 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, kocht die Lösung kurz auf und läßt sie 4 Stunden lang bei mäßiger Wärme stehen. Dann wird Wasser bis zur Trübung zugefügt und stark gekühlt. Es scheiden sich Nädelchen ab. Die Ausbeute betrug 1,25 g. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Kondensationsprodukt in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 129°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist goldgelb und wird auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure dunkelgrün. In Essigester, Äther, Aceton, Chloroform und Toluol ist das Hydrazon sehr leicht, in Ligroin fast gar nicht löslich. In Alkohol löst es sich in der Hitze leicht auf.

I. 0,1000 g gaben 0,2768 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.
II. 0,1000 g gaben 0,2778 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.
III. 0,1678 g gaben 13,4 ccm N bei 19° und 718 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	75,9	75,49	75,76	—	%
H	5,1	5,15	5,17	—	„
N	8,9	—	—	8,82	„ .

Cinnamalbiphenylenhydrazon.

Äquimolekulare Mengen von Zimtaldehyd und Biphenylenhydrazin werden in alkoholischer Lösung auf etwa 70° erwärmt. Unter Gelbfärbung beginnt sofort die Kondensation und ist nach wenigen Stunden beendigt. Das Hydrazon scheidet sich in derben, gelben Prismen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus Eisessig erhält man das Hydrazon in gelben Nädelchen vom Schmp. 131°, aus einem Gemisch von Toluol

und Ligroin hingegen in gelbbraunen Prismen, die ebenfalls bei 130°—131° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt beider Formen liegt bei 130°. Aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Ligroin erhält man stets beide Krystallformen gleichzeitig. Die Prismen sind in Äther schwerer löslich als die Nadeln. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind beide Krystallformen gut löslich, ausgenommen in Alkohol und in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Hydrazon mit goldgelber Farbe auf, die durch etwas Salpetersäure fahl gelbbraun wird.

I. (Prismen). 0,1233 g gaben 11,2 ccm N bei 21° und 701 mm.
II. (Nadeln). 0,1286 g gaben 11,3 ccm N bei 21° und 698 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$:	Gefunden: I.	II.
N	9,5	9,72	9,37 %.

Biphenylenhydrazon des Acetophenons.

1 Mol Biphenylenhydrazin wird in möglichst wenig Eisessig bei 30° aufgelöst, 1 Mol Acetophenon zugesetzt und die Lösung an einem warmen Orte stehen gelassen. Nach ein bis zwei Tagen hat sich das Hydrazon in gelben Kryställchen ausgeschieden. Die Verbindung läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt dann bei 132°. In der Mutterlauge sind stets geringe Mengen von Acetylbiphenylenhydrazin vorhanden.

Das Hydrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe auf, die durch Zusatz von einer Spur Salpetersäure zuerst verschwindet und dann allmählich in Rot übergeht. In den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist das Hydrazon gut löslich.

I. 0,1007 g gaben 0,3131 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.
II. 0,1414 g gaben 13 ccm N bei 22° und 724 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	84,5	84,84 %
H	5,6	5,54 „
N	9,9	10,13 „ .